

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Jc971 U.S. PTO  
09/995613  
11/29/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-395729

出 願 人

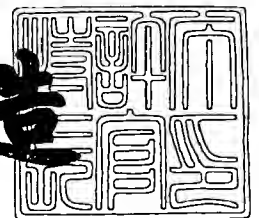
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

2001年 7月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3062683

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2048-9055

【提出日】 平成12年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/14  
B24D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 長谷川 亨

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808090

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 砥粒を含有する研磨部を備える研磨パッドの研磨面と、銅を含む被研磨面との間に、複素環化合物と酸化剤とを含有する化学機械研磨用水系溶液を介在させることを特徴とする研磨方法。

【請求項 2】 上記複素環化合物は、窒素原子を有する複素五員環又は窒素原子を有する複素六員環とベンゼン環又はナフタレン環との縮合環化合物である請求項 1 記載の研磨方法。

【請求項 3】 上記研磨部は、マトリックス材原料と砥粒とが各々分散されて含まれている水系分散体が固化されてなる請求項 1 又は 2 に記載の研磨方法。

【請求項 4】 上記研磨部は、マトリックス材原料に砥粒が付着した複合粒子が分散されて含まれている水系分散体が固化されてなる請求項 1 又は 2 に記載の研磨方法。

【請求項 5】 半導体装置の製造に用いる請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は研磨方法に関し、更に詳しくは、砥粒が分散された研磨部を有する研磨パッドと化学機械研磨用水系溶液とを用いた研磨方法に関する。本発明の研磨方法は特に DRAM および高速ロジック LSI 等の  $0.1\mu\text{m}$  程度の微細な配線から  $100\mu\text{m}$  程度の広い配線までの混載を必要とする半導体装置の配線形成工程において好適である。

【0002】

【従来の技術】

従来より、半導体ウエハの表面等を研磨するために CMP (Chemical Mechanical Polishing) と称される化学機械研磨が使用されている。この CMP は、ウエハ等の被研磨面を盤状の研磨パッドに押圧しな

がら摺動させ、同時に砥粒が分散されたスラリー（水系分散体）をこの研磨パッド上に流下させることにより行う。しかし、高い圧力により押圧される被研磨面と研磨パッドの研磨面との間に、上方から流下されるスラリー（特に砥粒）を確実に供給することは難しく、実際に機能するスラリーは供給された全量の 1 % に満たないともいわれている。しかも、このスラリーは高価であり、また、使用済みスラリーの処理には更に多大なコストを必要とする。

## 【 0 0 0 3 】

## 【発明が解決しようとする課題】

また、砥粒を含有するスラリーを用いて、相対的に柔らかい部分と硬い部分とが混在するような面を研磨する場合、柔らかい部分が過度に研磨される（これにより生じる凹部をエロージョンという）ことを十分防止できなため、達成できる平坦性に限界を生ずる場合がある。特に、半導体装置（半導体ウエハ）の製造時のダマシン配線を形成する場合等は、柔らかい部分が導体層、硬い部分が半導体層又はバリアメタル層等であり、導体層が過度に研磨されてしまうことは重大な問題である。

## 【 0 0 0 4 】

更に、砥粒を含有させた研磨パッドが特開平 1 0 - 3 2 9 0 3 2 号公報、特開平 1 1 - 1 5 1 6 5 9 号公報、特開平 1 1 - 1 8 8 6 4 7 号公報及び特開平 1 1 - 2 0 7 6 3 2 号公報等において開示されている。しかし、これら研磨パッドを用いた場合は Cu 等の金属を含有する被研磨面を研磨するには未だ十分な研磨速度が得られ難いという問題がある。

本発明は上記問題を解決できるものであり、大きな研磨速度で且つ高い平坦性を有する面を安定して、確実に得ることができる研磨方法、更には、これらの効果が特に銅を含有する被研磨面においても得られる研磨方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決するための手段】

請求項 1 記載の研磨方法は、砥粒を含有する研磨部を備える研磨パッドの研磨面と、銅を含む被研磨面との間に、複素環化合物と酸化剤とを含有する化学機械

研磨用水系溶液を介在させることを特徴とする。

【0006】

上記「砥粒」とは、機械研磨作用を主として有する粒子である。このような砥粒としては、セリア（ガラス等の酸化ケイ素に対しては機械研磨作用に加えて、化学研磨作用も有すると考えられる）、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化クロム、二酸化マンガ、三酸化二マンガ、酸化鉄、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、ダイヤモンド、炭酸バリウム等から構成される粒子を挙げることができる。この砥粒は鋭角部分を有さない略球形のものをを用いることが好ましい。

【0007】

また、これらの砥粒としては高純度なものが好ましい。従って、（１）塩化ケイ素、塩化アルミニウム、塩化チタン等を気相で酸素及び水素と反応させるヒュームド法により得られる砥粒、（２）テトラエトキシシラン又はチタンアルコキシド等の金属アルコキシドを加水分解させ、縮合させて合成するゾルゲル法により得られる砥粒、（３）精製により不純物を除去する無機コロイド法等により得られる砥粒等を用いることが好ましい。

【0008】

この砥粒の平均粒径は $0.005 \sim 50 \mu\text{m}$ （より好ましくは $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ）であることが好ましい。平均粒径が $0.005 \mu\text{m}$ 未満であると研磨力が低下する傾向にある。一方、 $50 \mu\text{m}$ を超えると砥粒が大きすぎるためにスクラッチを生じる確率が次第に高くなる傾向にあり好ましくない。尚、この平均粒子径は透過型電子顕微鏡で観察することにより測定できる。

【0009】

更に、砥粒は研磨部中にどのような形態で含有されていてもよい。例えば、砥粒のみが研磨部を構成するマトリックス材中に分散されて含有されていてもよい。更に、砥粒が有機粒子の周りに付着した状態の複合粒子がマトリックス材中に分散されて含有されていてもよい。但し、砥粒は上記の好ましい粒径の範囲内で研磨部に含まれることが好ましい。

## 【0010】

上記「研磨部」はマトリックス材中に少なくとも砥粒を含有する部分である。この研磨部はパッド全体であってよく、一部であってよい。この研磨部を構成するマトリックス材としては、単独重合体や共重合体（ゴム、樹脂、熱可塑性エラストマー等）を用いることができ、架橋されていても、未架橋であってよい。例えば、ジエン系重合体、スチレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体、オレフィン系重合体、エポキシ系重合体、フェノール系重合体、ポリイミド系重合体等を用いることができる。マトリックス材はこれら単独重合体及び共重合体等の1種のみからなってもよく、2種以上からなってもよい。

上記「研磨面」は少なくとも研磨部の表面を含む面であり、研磨時に被研磨面と摺動する面である。

## 【0011】

上記「化学機械研磨用水系溶液」（以下、単に「水系溶液」ともいう）は研磨面と被研磨面との間に介在させるための溶液であり、溶解させた複素環化合物、溶解させた酸化剤及び水系媒体を含有する。この水系媒体としては、水のみ、又は水を含む媒体を用いることができる。この水系媒体には、例えば、非プロトン性極性溶媒、エステル類、ケトン類、フェノール類、アルコール類及びアミン類等を含有させることができる。また、この水系溶液には10質量%以上（より好ましくは20質量%以上）の水が含有されることが好ましい。

## 【0012】

この水系溶液は1つの被研磨面に対して1種のみを用いてもよく、更に、複数種類の水系溶液を研磨状態に応じて使い分けてもよい。特に半導体装置の研磨においては導体層、半導体層及びバリアメタル層等の研磨対象によって水系溶液に含有される成分を変えることが好ましい。

## 【0013】

上記「複素環化合物」としては、複素五員環又は複素六員環を備える化合物を挙げることができる。更に、複素環を構成するヘテロ原子としては窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のうちの少なくとも1種であることが好ましく、特に窒素原子であることが好ましい。

## 【0014】

この複素環化合物は、請求項2記載のように窒素原子を有する複素五員環又は窒素原子を有する複素六員環とベンゼン環又はナフタレン環との縮合環化合物であることがより好ましい。更に、キノリン、イソキノリン、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インドール、イソインドール、キナゾリン、シンノリン、キノキサリン、フタラジン及びアクリジンから選ばれる複素環化合物や、これらの構造を有する複素環化合物であることが好ましい。中でも、キノリン、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール及びこれらの構造を有する複素環化合物を用いることがより好ましく、キナルジン酸、ベンゾトリアゾール及びベンゾイミダゾールを用いることが特に好ましく、とりわけキナルジン酸を用いることが好ましい。

## 【0015】

水系溶液中における複素環化合物の含有量は、その複素環化合物の種類により異なる。しかし、一般に水系溶液全体に対して0.01～3質量%（より好ましくは0.01～1質量%、更に好ましくは0.05～0.8質量%）であることが好ましい。この含有量が0.01質量%未満であるとエロージョンを十分に抑制することが困難となる傾向にある。一方、3質量%であれば所期の効果は十分に得られる。

## 【0016】

上記「酸化剤」は被研磨面を構成する成分を酸化できるものであり、特に被研磨面が金属層である場合に研磨速度を大きく向上させることができる。この酸化剤は通常水溶性のものであり、特に制限されることなく使用することができる。また、被研磨面の電気化学的性質等により、例えば、Pourbaix線図等によって適宜選択して使用することが好ましい。

## 【0017】

具体的には、無機過酸化物（過酸化水素等）、過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等）、ヘテロポリ酸（ケイモリブデン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸、リンタングステン酸等）、過マンガン酸化合物（過マンガン酸カリウム等）、重クロム酸化合物（重クロム酸カリウム等）、ハロゲン酸化

合物（塩素酸塩、亜塩素酸塩、過塩素酸塩、ヨウ素酸カリウム等）、硝酸、硝酸化合物（硝酸鉄等）、遷移金属塩（フェリシアン化カリウム等）、有機過酸化物（過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルヒドロパーオキサイド等）等が挙げられる。これらの酸化剤は水系溶液中に1種のみが含有されてもよく、また、2種以上が含有されてもよい。

## 【0018】

水系溶液中における酸化剤の好ましい含有量は、その酸化剤の種類により異なる。しかし、一般に水系溶液全体に対して0.01~20質量%（更に好ましくは0.05~15質量%、更に好ましくは0.1~10質量%）とすることが好ましい。この含有量が0.01質量%未満であると研磨速度を十分に向上させることができない場合がある。一方、20質量%を超えて含有させると被研磨面に過度な腐食を生じたり、取り扱い上危険である等好ましくない。

## 【0019】

上記の研磨部及び水系溶液の少なくとも一方には、その他にも水系溶液に溶解させることのできる界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤は特に限定されずカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及び非イオン系界面活性剤等を用いることができる。中でも、アニオン系界面活性剤を用いることが好ましく、更には、脂肪酸石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホン酸塩（ $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩等）、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、硫酸エステル塩（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等）、リン酸エステル塩（アルキルリン酸エステル塩等）などを挙げることができる。これらのうちでもとりわけ、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム及び／又はドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム等のスルホン酸塩を用いることが好ましい。これら界面活性剤は1種のみを用いても2種以上を混用してもよい。

## 【0020】

この界面活性剤は研磨時に研磨面と被研磨面との間に介在している水系溶液中において、水系溶液全体に対して0.001~0.1質量%（より好ましくは0



． 0 0 5 ～ 0 ． 0 8 質 量 % ） であることが好ましい。この含有量が 0 ． 0 0 1 質 量 % 未 満 である と エ ロ ー ジ ョ ン を 十 分 に 抑 制 する ことが 困 難 となる 傾向 に ある。 一 方、 0 ． 1 質 量 % を 超 えて 含 有 さ せ る 必要 は ない。

#### 【 0 0 2 1 】

更 に、 研 磨 部 及 び 水 系 溶 液 の 少 なく と も 一 方 に は 水 系 溶 液 に 酸 を 含 有 さ せ る ことが できる。これにより研磨速度を更に向上させることができる。この酸は特に限定されず、有機酸、無機酸のいずれも使用することができる。有機酸としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基及び／又はスルホン基等の酸性基を有する化合物であり、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、グルタル酸、グルコン酸、アジピン酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、タンニン酸、グリコール酸、マロン酸、ギ酸、シュウ酸、コハク酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フタル酸及び没食子酸等が挙げられる。また、無機酸としては、硝酸、塩酸及び硫酸等が挙げられる。これらは 1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。これら酸は研磨時に研磨面と被研磨面との間に介在している水系溶液（介在する前ではない）中において、水系溶液全体に対して 0 ． 1 ～ 2 0 質 量 % （より好ましくは 0 ． 3 ～ 1 0 質 量 % ） であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

また、研磨部及び水系溶液の少なくとも一方に水系溶液に溶解して多価金属イオンを生成する物質を含有させることもできる。多価金属イオンとしては、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、錫、アンチモン、タンタル、タングステン、鉛及びセリウム等の多価イオンが挙げられる。これらは 1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。特にアルミニウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、錫及びセリウムの多価イオンは研磨速度を大きくする効果が高く好ましい。また、多価金属イオンを生成する物質としては、塩（硫酸塩、酢酸塩等）又は錯体等が挙げられる。更に、水系溶液への溶解では 1 価の金属イオンが生成し、その後、酸化剤が存在することにより結果的に多価金属イオンが生成するものであってもよい。

## 【 0 0 2 3 】

その他、従来よりCMPに用いられるスラリーに含有されるアルカリ金属の水酸化物、キレート剤、スクラッチ防止剤及び帯電防止剤等を必要に応じて含有させることができる。

## 【 0 0 2 4 】

上記「介在させる」とは、研磨面と被研磨面との間に結果的に水系溶液を存在させることであり、その方法は限定されない。例えば、従来から用いられている上方から水系溶液を流下させることにより介在させる方法を用いることができる。また、研磨パッド内に水系溶液を供給するための供給管を設けることで研磨パッド表面から直接研磨面と被研磨面との間に介在させる方法を用いることもできる。

## 【 0 0 2 5 】

上記「銅を含む被研磨面」は、その少なくとも1部に銅を含有する部分を有する。このような被研磨面を有するものとしては、例えば、半導体装置（特に、DRAMおよび高速ロジックLSI等の0.1 $\mu$ m程度の微細な配線から100 $\mu$ m程度の広い配線までの混載を必要とする半導体装置）及び磁気ディスク等の表面を挙げることができる。

## 【 0 0 2 6 】

一方、銅を含有する部分を除く他の部分を構成する材料は特に限定されず、金属、セラミック及び樹脂等いずれであってもよい。このうち、金属としてはアルミニウム、タングステン、ケイ素、タンタル、ニオブ、チタン及びこれらの合金等を挙げることができる。また、セラミックとしてはケイ素、タンタル、ニオブ並びにチタンの酸化物、窒化物等（酸化ケイ素にはガラス、非結晶シリコン、多結晶シリコン及び単結晶シリコン等を含む）を挙げることができる。樹脂としては、ポリイミド系樹脂、ベンゾシクロブテン等を挙げることができる。

## 【 0 0 2 7 】

このような請求項1記載の研磨方法では、水系溶液以外にも研磨面と被研磨面との間に砥粒を介在させることもできる。例えば、水系溶液と砥粒とを混合した水系分散体として研磨面と被研磨面との間に供給した場合や、研磨中に研磨部か

ら脱離した砥粒が介在する場合等である。しかし、砥粒が水系溶液に含有されると研磨中に柔らかい部分に砥粒が滞留し易く、柔らかい部分が過度に研磨される原因となることがある。このため、研磨面と被研磨面との間に介在する砥粒は少ない方が好ましい。これにより相対的に柔らかい部分と硬い部分とが混在するような被研磨面においても特に高い精度の平坦面を得ることができる。

また、水系溶液のみを用いる場合は、砥粒を凝集させないために添加剤を添加したり、なんらかの工夫を施す必要があるスラリーを用いる必要がないことにおいても優れている。

#### 【 0 0 2 8 】

また、請求項 3 記載のように研磨部はマトリックス材原料と砥粒とが各々分散されて含まれている水系分散体が固化されてなるものであることが好ましい。更に、請求項 4 記載のように、マトリックス材原料に砥粒が付着した複合粒子が分散されて含まれている水系分散体が固化されてなるものであることが好ましい。また、請求項 3 又は請求項 4 に記載の水系分散体に更にマトリックス材原料及び／又は砥粒が分散されて含まれていてもよい。

#### 【 0 0 2 9 】

即ち、研磨体は（１）マトリックス材原料と砥粒とが含有され、別々に分散されている水系分散体（請求項 3）、（２）複合粒子が含有され、分散されている水系分散体（請求項 4）、（３）複合粒子と砥粒とが含有され、分散されている水系分散体、（４）複合粒子とマトリックス材原料とが含有され、分散されている水系分散体、（５）複合粒子とマトリックス材原料と砥粒とが含有され、分散されている水系分散体、のいずれかの水系分散体を固化して得られることが好ましい。

#### 【 0 0 3 0 】

このようにして得られる研磨部では、通常、有機系材料（マトリックス材）と無機系材料（砥粒）とは親和性が低いためマトリックス材中に砥粒を分散させることは非常に困難であるにも係わらず、砥粒が極めて良好に分散されている。また、砥粒の容積率を 1 ～ 9 9 体積％（更には 1 0 ～ 7 0 体積％、特に 1 5 ～ 5 0 体積％）と幅広く調整することができる。

## 【0031】

上記「マトリックス材原料」は、研磨部において砥粒を保持するマトリックス材を構成する原料であり、1種又は2種以上の成分から構成される。マトリックス材原料としては、単独重合体や共重合体（ゴム、樹脂、熱可塑性エラストマー等）を用いることができ、架橋されていても、未架橋であってもよい。例えば、ジエン系重合体、スチレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体、オレフィン系重合体、エポキシ系重合体、フェノール系重合体、ポリイミド系重合体等を用いることができる。マトリックス材はこれら単独重合体及び共重合体等の1種のみからなってもよく、2種以上からなってもよい。また、これらのマトリックス材は、水系分散体中において平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下（より好ましくは $0.01\sim 3\mu\text{m}$ ）の粒子として分散されていることが好ましい。

## 【0032】

砥粒としては、前述の砥粒の中でも、セリア、シリカ及びアルミナを用いることが特に好ましい。水に馴染み易いため水に対する分散性が高く、固化後においても高い分散性を保持して研磨部に含有される。特にセリアは非常に高い分散性を示す研磨部を得ることができる。

## 【0033】

上記「複合粒子」は、マトリックス材原料に砥粒が付着（マトリックス材原料の表面に限られない）した粒子である。この付着の形態は限定されないが、例えば、ゼータ電位差により静電的に付着させることができる。この場合、マトリックス材原料と砥粒とはゼータ電位が逆符号であり、電位差が $5\text{mV}$ 以上（より好ましくは $10\text{mV}$ 以上）であることが好ましい。また、マトリックス材原料にはカルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、エーテル結合部及びエステル結合部等の少なくとも1種を導入することでゼータ電位を調節できる。更に、付着した砥粒が脱離し難いように複合粒子の表面をシランカップリング剤からなる重縮合物により覆うことができる。

## 【0034】

上記「水系分散体」の分散媒は水のみであっても、水以外の分散媒を含有する混合分散媒であってもよい。混合分散媒の場合、水の含有率は10質量%以上（

より好ましくは20質量%以上)であることが好ましい。混合分散媒に含まれる水以外の分散媒としては、例えば、非プロトン性極性溶媒、エステル類、ケトン類、フェノール類、アルコール類、アミン類等の分散媒を挙げることができる。尚、分散媒は、水系分散体の調製時には蒸散し過ぎず且つ除去が容易であることから、沸点が60～200℃のものをを用いることが好ましい。

## 【0035】

この水系分散体の固形分濃度は1～80質量%（より好ましくは10～60質量%）であることが好ましい。80質量%を超えると水系分散体の分散安定性が低下する傾向にあり、沈殿を生じることがあるため好ましくない。

また、水系分散体は、マトリックス材原料が分散されたエマルジョンに砥粒が分散されてなることがより好ましい。水系分散体の中でも乳化重合により得られるエマルジョンや、乳化剤により乳化させたエマルジョン等のエマルジョンを固化させた場合は特に砥粒の分散性がよい研磨部を得ることができる。

## 【0036】

この水系分散体にマトリックス材原料を分散させる方法は特に限定されない。例えば、乳化重合、懸濁重合等により得ることができる他、予め得られたマトリックス材原料を溶剤等により溶解させた後、この溶液を水等に分散させて得ることもできる。

更に、上記のようにして得られたマトリックス材原料が分散された水系分散体に、砥粒を直接加えて分散させたり、予め調製した砥粒が分散された水系分散体を加えることで、マトリックス材原料及び砥粒が分散された水系分散体を得ることができる。

## 【0037】

水系分散体には、更に、界面活性剤、加硫剤、加硫促進剤、架橋剤、架橋促進剤、充填剤、発泡剤、空隙を形成する中空粒子（膨張性、非膨張性）、軟化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤等を必要に応じて含有させることができる。その他、従来よりCMPに用いられるスラリーに含有される酸化剤、アルカリ金属の水酸化物、酸、pH調整剤、キレート剤及びスクラッチ防止剤等を含有させることもできる。

## 【0038】

上記「固化」は、通常、分散媒を除去する工程と、成形する工程との2つの工程を必要とする。この2つの工程は同時に行ってもよく、別々に行ってもよい。更には分散媒をある程度除去した後、成形し、更にその後、分散媒を完全に除去することもできる。

分散媒の除去は、例えば、開放系に放置して自然に分散媒を蒸発させることにより行うことができる。更に、加熱、減圧等を行うことにより分散媒の蒸発を促進させることを行うことができる。また、スプレードライ法等により造粒すると同時に分散媒を急激に蒸発させることもできる。

一方、成形は、ある程度以上分散媒が除去された残査（塊状、フレーク状、粉末状、ペレット状等）をプレス成形、押出し成形、射出成形等することにより行うことができる。

## 【0039】

また、分散媒の除去と成形とを同時に行う場合は、所望の型に水系分散体を流し込み、分散媒を上記と同様に除去することで型の形状に固化させることができる。更に、型を使用せず、基材となるフィルム等の表面に直接水系分散体を展開し、その後、分散媒を上記と同様にして除去することもできる。

## 【0040】

また、架橋可能なマトリックス材原料を未架橋の状態分散させた水系分散体を固化させた場合は、固化後に加熱等により架橋させることができる。更に、マトリックス材原料が架橋重合体又は架橋共重合体等である場合は水系分散体にバインダを含有させ、これを固化してマトリックス材原料を接着することができる。このバインダとしては前記マトリックス材原料と同様な単独重合体及び／又は共重合体を用いることができる。

## 【0041】

請求項1～4のうちのいずれかに記載の研磨方法は、請求項5の研磨方法のように半導体装置の製造に好適に用いることができる。即ち、半導体装置の製造時には前述のような相対的に柔らかい部分である導体層と、相対的に硬い部分である半導体層及び／又はバリアメタル層とが混在する被研磨面を研磨するにあたり

極めて高い平坦性を要するからである。

【0042】

このような導体層を構成する材料としてはアルミニウム、銅及びタングステンのうちの少なくとも1種を主成分（いずれかの含有量が95質量%以上）とする材料を挙げることができるが、本発明の研磨方法は特に銅が用いられている場合に好適である。例えば、純銅、銅-シリコン及び銅-アルミニウム等を挙げることができる。

【0043】

一方、半導体層を構成する材料としては、シリコン、ガリウム及びヒ素等を挙げることができる。またバリアメタル層を構成する材料としては、タンタル、チタン等の硬度の高い金属、およびそれらの窒化物、酸化物等を挙げることができる。タンタル等は純品に限られず、タンタル-ニオブ等の合金であってもよい。また、窒化タンタル、窒化チタン等も必ずしも純品である必要はない。

【0044】

更に、半導体装置の製造時においては、上記の他にも絶縁膜を研磨する必要がある。この絶縁膜は相対的に柔らかい層である場合もあり、相対的に硬い層である場合もある。この絶縁膜としては $\text{SiO}_2$ 膜、プラズマTEOS等の熱酸化膜及び超LSIの性能向上を目的とした誘電率の低い絶縁膜が挙げられる。この誘電率の低い絶縁膜としては、シルセスキオキサン（誘電率；約2.6～3.0）、フッ素添加 $\text{SiO}_2$ （誘電率；約3.3～3.5）、ポリイミド系樹脂（誘電率；約2.4～3.6、日立化成工業株式会社製、商品名「PIQ」、Allied Signal社製、商品名「FLARE」等）、ベンゾシクロブテン（誘電率；約2.7、Dow Chemical社製、商品名「BCB」等）、水素含有SOG（誘電率；約2.5～3.5）及び有機SOG（誘電率；約2.9、日立化成工業株式会社製、商品名「HSGR7」等）等を挙げることができる。

【0045】

請求項1～5記載の研磨方法は市販の化学機械研磨装置（株式会社荏原製作所製、型式「EPO-112」、「EPO-222」、ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510」、「LGP-552」、アブライドマテリアル社製、

商品名「Mirra」等）を用いて行うことができる。

【0046】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

〔1〕 研磨体の作製

（1）水系分散体 A ～ C の調製

① マトリックス材と砥粒とが分散された水系分散体 A

温度調節が可能であり、攪拌機を備えるオートクレーブ中に、表 1 に示すような各成分を各割合で投入し、75℃で16時間反応させた。その結果、重合転化率95.8%となり、ガラス転移温度が50℃である平均粒径166nmのスチレン系共重合体が分散されたエマルションを得た。

尚、平均粒径は大塚電子株式会社製のレーザー粒径解析システムにより測定した（以下、平均粒径は同じ方法により測定した）。

【0047】

【表 1】

表 1

水分散体 A	
成分名	量（質量部）
ブタジエン	15.0
スチレン	70.0
メチルメタクリレート	12.0
イタコン酸	2.0
アクリル酸	1.0
α-メチルスチレンダイマ	0.1
t-ドデシルメルカプタン	0.4
イオン交換水	240

【0048】

得られたエマルションを25%水酸化カリウム水溶液により、pH8.5に調節した。その後、イオン交換水を添加し、常温にてスリーワンモーターを用いて



攪拌後、加工前の平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ のセリア ( $\text{CeO}_2$ ) 粉末を投入し、更に1500回転/分で3分間攪拌して水系分散体Aを得た。

## 【0049】

② マトリックス材に砥粒が付着した複合粒子が分散された水系分散体B

容量2リットルのフラスコに、表2に示すような各成分を各割合で投入し、窒素ガス雰囲気において70℃で6時間攪拌して重合させた。これによりカチオン性官能基であるアミノ基と、ポリエチレングリコール鎖を備える官能基とを有するメチルメタクリレート系共重合体粒子を含むエマルションを得た。重合収率は95%であった。

尚、表2におけるメトキシポリエチレングリコールメタクリレートは新中村化学工業株式会社製、品名「NKエステルM-90G」の#400を用い、アゾ系重合開始剤としては和光純薬株式会社製、品名「V50」を用いた。

## 【0050】

【表2】

表2

水分散体 B	
成分名	量 (質量部)
メチルメタクリレート	90.0
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート	5.0
4-ビニルピリジン	5.0
アゾ系重合開始剤	2.0
イオン交換水	400

## 【0051】

その後、得られたメチルメタクリレート系共重合体粒子が10質量%含有されるエマルションを水酸化カリウムによりpH10に調節した。このエマルション中におけるメチルメタクリレート系共重合体粒子のゼータ電位は+12mVであった。一方、ヒュームド法シリカ粒子（日本アエロジル株式会社製、品番#90）粉末が10質量%含有されるように調節した分散体を同様にpH10に調節し

た。この分散体中におけるシリカ粒子のゼータ電位は $-35\text{ mV}$ であった。

【0052】

その後、これらのエマルションと分散体とを質量比が1対1となるように、容量2リットルのフラスコ内に投入して攪拌混合し、次いで、3質量部のテトラエトキシシランを添加して $25^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌し、更に、 $40^{\circ}\text{C}$ で3時間攪拌した。その後、冷却して複合粒子が分散された水系分散体Bを得た。尚、この複合粒子の表面の95%にシリカが付着していた。

【0053】

③ マトリックス材に砥粒が付着した複合粒子が分散された水系分散体C

容量2リットルのフラスコに、表3に示すように各成分を各割合で投入し、窒素ガス雰囲気において $70^{\circ}\text{C}$ で6時間攪拌して重合させた。これによりカルボキシル基及びヒドロキシル基を有するメチルメタクリレート系共重合体粒子を含むエマルションを得た。尚、重合収率は95%であり、電導度滴定法により測定したカルボキシル基含量は、粒子内部が30%、表面が60%、水相部が10%であった。

【0054】

【表3】

表3

水分散体 A	
成分名	量 (質量部)
メチルメタクリレート	94.0
メタクリル酸	4.0
ヒドロキシメチルメタクリレート	2.0
ラウリル硫酸アンモニウム	0.1
過硫酸アンモニウム	0.5
イオン交換水	400

【0055】

その後、得られたメチルメタクリレート系共重合体粒子が10質量%含有されるエマルションを硝酸により $\text{pH}4$ に調節した。このエマルション中におけるメ

チルメタクレート系共重合体粒子のゼータ電位は $-25\text{ mV}$ であった。一方、加工前の平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のセリア粉末が $10\text{ 質量}\%$ 含有されるように調節した分散体を同様に $\text{pH}4$ に調節した。この分散体中におけるセリアのゼータ電位は $+20\text{ mV}$ であった。

その後、これらのエマルションと分散体とを質量比が $1$ 対 $1$ となるように、容量 $2$ リットルのフラスコ内に投入して攪拌混合し、次いで、 $3$ 質量部のテトラエトキシシランを添加して $25^{\circ}\text{C}$ で $1$ 時間攪拌し、更に、 $40^{\circ}\text{C}$ で $3$ 時間攪拌した。その後、冷却して複合粒子が分散された水系分散体 $C$ を得た。尚、この複合粒子の表面の $90\%$ にセリアが付着していた。

【0056】

## (2) 固化

(1) で得られた水系分散体 $A\sim C$ を各々ポリエチレンフィルムに薄く広げて、常温で $48$ 時間放置・乾燥させてフレーク物を得た。得られたフレーク物をさらにミキサーにかけ粉碎した粉末を各々モールドプレスにより直径 $30\text{ cm}$ 、厚さ $3\text{ mm}$ の円盤状の研磨体 $A\sim C$ を得た。

【0057】

## (3) 化学機械研磨用水系溶液の調製

イオン交換水に、過酸化水素が $4\text{ 質量}\%$ 、キナルジン酸が $0.3\text{ 質量}\%$ 、マロン酸が $1\text{ 質量}\%$ 、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムが $0.02\text{ 質量}\%$ となるように配合し、アンモニアにより $\text{pH}$ を $9.0$ に調整した水系溶液を得た。

【0058】

## (4) 研磨性能の評価

### 研磨速度及び平坦化度の測定

上記(2)までに得られた砥粒を含有する研磨パッド $A\sim C$ 及び砥粒を含有しない研磨パッド $D$ (ロデル・ニッタ株式会社製、品名「IC1000/SUBA400」)を各々研磨装置(ラップマスターSTF社製、形式「LM-15」)の定盤に張り付けて(3)で得られた水系溶液を $1$ 分間に $150\text{ ml}$ ずつ供給しながら $4\text{ cm}$ 四方の銅膜付きウエハを研磨した。この時のテーブル回転数は $50\text{ rpm}$ とし、研磨圧力は $350\text{ g/cm}^2$ として研磨は $2$ 分間行った。この他

、水系溶液に変えてイオン交換水のみ又は(3)で得られた水系溶液にヒュームドシリカを1質量%分散させて得たスラリーを同条件で供給しながら、同じ研磨を行った(表4参照)。

## 【0059】

これらの結果より下記式(1)を用いて研磨速度を算出し、表4に示した。

$$\text{研磨速度 (Å/分)} = \{ \text{研磨前の銅膜の厚さ (Å)} - \text{研磨後の銅膜の厚さ (Å)} \} / \{ \text{研磨時間 (分)} \} \dots \dots \dots (1)$$

尚、上記式(1)における銅膜の厚さは抵抗率測定器(NPS社製、型式「Σ-5」)を用いて直流4針法による抵抗値を測定し、その抵抗値と銅の抵抗率とを用いて下記式(2)により算出した。

$$\text{銅膜の厚さ} = \{ \text{銅の抵抗率 (Ω/cm)} \} / \{ \text{抵抗値 (Ω/cm}^2 \text{)} \} \dots \dots \dots (2)$$

## 【0060】

更に、ピッチが200μm(配線幅100μm、スペーサ幅100μm)であり、銅膜表面からスペーサ底面までの距離 $T_0$ が7000Åであり、銅膜表面から絶縁膜表面までの距離 $t$ が15000Åである上記ウエハ表面において距離 $t$ が20%となるまで研磨を行った。この研磨の後に銅膜表面からスペーサの形成されていた場所に生じる研磨後の凹部底面までの距離 $T_1$ を測定し、 $T_1$ を $T_0$ で除した値( $T_1/T_0$ )を平坦化度として表4に併記した。この平坦化度が小さい程、平坦性に優れた研磨を行うことができることを意味する(図1参照)。尚、 $T_0$ 及び $T_1$ は微細形状測定装置(KLA-Tencor社製、型式「P-10」)により測定した。

## 【0061】

【表 4】

表 4

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 4
研磨パッド	研磨体 A (砥粒含有)	研磨体 B (砥粒含有)	研磨体 C (砥粒含有)	研磨体 D (砥粒非含有)
用いた液	水系溶液 (砥粒非含有)	水系溶液 (砥粒非含有)	水系溶液 (砥粒非含有)	水系溶液 (砥粒非含有)
研磨速度 (A/分)	3200	3300	3200	50 未満
平坦度 ( $T_1/T_0$ )	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	—
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 5
研磨パッド	研磨体 A (砥粒含有)	研磨体 B (砥粒含有)	研磨体 C (砥粒含有)	研磨体 D (砥粒非含有)
用いた液	水 (砥粒非含有)	水 (砥粒非含有)	水 (砥粒非含有)	スラリー (砥粒含有)
研磨速度 (A/分)	900	1000	1100	3000
平坦度 ( $T_1/T_0$ )	0.01 未満	0.01 未満	0.01 未満	0.3

## 【 0 0 6 2 】

表 4 の結果より、複素環化合物と酸化剤とを含有する水系溶液を用いることにより、水のみで研磨する場合に比べると研磨速度は 2.91 ~ 3.60 倍であり、いずれにおいても 2.5 倍以上研磨速度を大きくできることが分かる。

砥粒を含有しない研磨パッド D と水系溶液を用いた比較例 4 ではほとんど研磨を行うことができなかったが、水系溶液に変えてスラリーを用いることで比較例 5 に示すように大きな研磨速度が得られた。しかし、比較例 5 における平坦化度は 0.3 と大きな値になっている。これに対して、実施例 1 ~ 3 ではいずれも大きな研磨速度を実現しながら、平坦化度も 0.01 未満と非常に小さいかった。

## 【 0 0 6 3 】

## 【発明の効果】

本発明の研磨方法によると、特に被研磨面が銅を含有する場合に、大きな研磨速度で且つ高い平坦性を有する面を安定して、確実に得ることができる。更に、砥粒を含有するスラリーを要しないため保管・輸送中等に砥粒が凝集することに対する対策をとる必要がない。

## 【図面の簡単な説明】

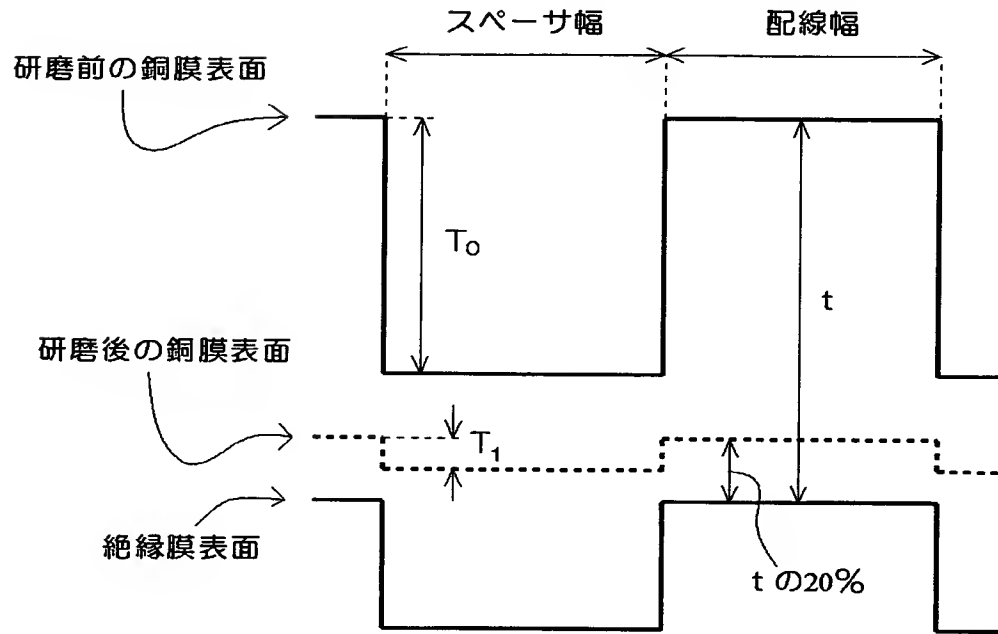
## 【図 1】

実施例における平坦化度を説明する説明図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 砥粒が分散された研磨部を有する研磨パッドと化学機械研磨用水系溶液とを用い、大きな研磨速度で且つ高い平坦性を有する面を安定して、確実に得ることができる研磨方法であり、特に銅を含有する被研磨面に好適に用いることができる研磨方法を提供する。

【解決手段】 乳化重合により得られたスチレン系共重合体を含むエマルジョンに、砥粒であるセリア粉末を分散させた水系分散体を、フィルム上に薄く広げて放置・乾燥させた後、粉砕し、更にモールドプレスして得られた研磨パッドの研磨面と、被研磨面との間に、複素環化合物であるキナルジン酸と、酸化剤である過酸化水素と、有機酸であるマロン酸とを含有する化学機械研磨用水系溶液を介在させて研磨を行う。

【選択図】 図1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社